オーステナイトに固溶した窒素の活量に およぼすニッケルの影響

盛 利貞* 新名恭三** 一瀬英爾***
小山伸二***

Toshisada Mori, Kyoza Shinmyo, Eiji Ichise and Shinji Koyama : Effects of Nickel on the Activity of Nitrogen in Austenite. The nitrogen solubility in austenite was measured on Fe-Ni binary alloy in order to study the effect of nickel on the activity of nitrogen in austenite and to obtain the interaction parameter of nickel. Samples used were the Fe-Ni alloys with Ni content up to 100% and the experimental temperatures were 1050° and 1250°C. Ni increases the activity of nitrogen in austenite and the interaction parameter $\epsilon_N^{(Ni)}$ is 4.5 at 1050°C and 4.1 at 1250°C.

The nitrogen solubilities in pure γ -iron under various partial pressure of nitrogen were measured at 1150°C and result shows that Sieverts' law is obeyed for nitrogen absorption in γ -iron.

A close relationship between the interaction parameters and the atomic number of the added elements was observed and it was also found that the absolute value of the interaction parameter was decreased with the increase in temperature.

(Received July 2, 1962)

I. 緒 言

前報に引き続き Fe-Ni 合金に対する窒素溶解度を測定

してオーステナイト中に固溶した窒素の活量に及ぼす Ni の影響を調べた。さらに γ -鉄中の窒素溶解度を種々の窒素分圧のもとで測定した。最後に各元素の相互作用母係数と温度との関係、原子番号との関係を検討した。

II. 実 験 方 法

Fe-Ni 合金系については前報とまったく同様の実験を行

* 京都大学工学部冶金学教室 (Dept. of Metallurgy, Fac. of Engg., Kyoto University, Kyoto)

** 富士製鉄株式会社中央研究所 (Central Research Lab., Fuji Iron & Steel Co., Ltd., Kanagawa)

*** 京都大学大学院 (Postgraduate Students, Research Div. in Engg., Kyoto)

なった。γ-鉄中の窒素溶解度測定は、アルゴンを種々の割合で混合して窒素分圧を変化せしめて行なった。混合比は容量法によって分析し決定した。本方法では混合ガスを大気中に放出しているの、窒素分圧は大気圧を越えることはできなかった。

1. 実験装置

窒素分析などは前報とまったく同様であるので省略する。ここではつぎの二つの分析方法について述べる。

Ni 分析: JIS G 1216 ジメチルグリオキシム分離重量法⁽¹⁾によつた。試料採取量はニッケルジメチルグリオキシムとして 200~300 mg になるようにした。この方法中、アンモニアにより弱アルカリ性にする操作は万能 pH 試験紙で pH 11 になるようにした。こうすることによつて沈澱がより完全になるようである。

ガス組成の分析: 採取した混合ガスを約 1000°C に加熱したスポンジ Ti 上を通して窒素および水素を吸収させて〔窒素〕+〔水素〕量を決定し、別に白金毛細管燃焼法で求めた水素量との差から窒素量を決定した。Ti 吸収炉の概略を Fig.1 に示した。

Fig.1 Ti furnace for gas analysis.

2. 試料の作成

使用した原料純鉄や熔解、鍛造圧延などはすべて前報と同じである。

Fe-Ni 系: Ni 含有量 5, 10, 15, 25, 50, 75 % Ni-Fe 合金を熔製し 4.5 kg 鋳塊を作り鍛造圧延により箔にした。Ni 含有量の高いものは鍛造が困難で割れが発生し、とくに 25 % Ni-Fe 合金は圧延不能となった。純 Ni は別に板状の電解 Ni をそのまま圧延した。使用した電解 Ni の純度を Table 1 に示した。

Table 1 Chemical composition of electrolytic nickel. (%)

C	Si	Mn	S	Co	Fe	Al	O
0.02	0.005	0.0005	0.001	1.3	0.007	0.004	0.0014

(1) JIS G 1216(1958), 鋼および鉄中のニッケル分析方法。

純鉄は前報に述べた原料純鉄を真空溶解し 4.5 kg の鋳塊にし、鍛造圧延して箔にした。

III. 実験結果

1. Fe-Ni-N 3 元系

ニッケルは全率固溶してオーステナイト相を作るので 5, 10, 15, 50, 75, 100 % Ni-Fe 合金中の窒素の溶解度を窒素+水素 (2.5 %) 温度 1050° および 1250°C において測定した。その結果を Fig.2, 3 に示した。Ni 含有量増加とともに窒素溶解度は減少する。すなわち Ni は窒素の活量を増大させる。Fig.2 の曲線は 2 次回帰によつても適当な表現を与えることができなかった。20 % までの低濃度の範囲では Fig.3 に示す如く大体直線で近似される。

Fig.2 Relation between nitrogen solubility and Ni content.

Fig.3 Relation between nitrogen solubility and Ni content.

$$\log \% \underline{N} / \sqrt{P_{N_2}} = -1.674 - 0.0169 [\% \text{ Ni}] \quad (1250^\circ \text{C}) \quad (1)$$

$$\log \% \underline{N} / \sqrt{P_{N_2}} = -1.590 - 0.0187 [\% \text{ Ni}] \quad (1050^\circ \text{C}) \quad (2)$$

γ-鉄中の窒素溶解度は温度とともに減少するが、純 Ni

中のそれは逆に温度とともにやや増加する。Fig.2 から判るように 2 本の曲線は Ni 15 % と 50 % の間で交差する。この交点で示される Ni-Fe 合金中の窒素溶解度は温度によつて変化しないといえる。

$$\text{いま } 1/2 \text{ N}_2(\text{gas}) = \underline{\text{N}} \text{ (in Ni-Fe alloy)} \quad (3)$$

なる反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° を求めるため、50 % Ni までの各 Ni-Fe 合金中の窒素溶解度の対数を温度の逆数に対してとると Fig. 4 のようになる。この図から各 Ni 濃度において求めた窒素ガス溶解に伴うエンタルピーおよびエントロピーの変化 ΔH° と ΔS° を Ni 濃度の函数として図示すると Fig. 5, 6 のようになる。これらの曲線は 2 次回帰によつて求めたもので次式で表わされる。

Fig.4 Relation between nitrogen solubility in Fe-Ni alloys and temperature.

Fig.5 Heat of solution of nitrogen in iron-rich Fe-Ni alloys.

$$\Delta H^\circ = 0.00251 [\% \text{ Ni}]^2 + 0.0528 [\% \text{ Ni}] - 3.48 \quad (4)$$

$$\Delta S^\circ = 0.00154 [\% \text{ Ni}]^2 - 0.0376 [\% \text{ Ni}] - 9.99 \quad (5)$$

$$\text{さて } \log \% \underline{\text{N}} / \sqrt{P_{\text{N}_2}} = -\Delta H^\circ / 4.575T + \Delta S^\circ / 4.575 \quad (6)$$

であるから $\Delta H^\circ = 0$ のとき窒素の溶解度は窒素分圧が一定であれば温度によつて変化しない。(4)式を 0 とおいてこ

Fig.6 Entropy of solution of nitrogen in iron-rich Fe-Ni alloys.

の場合の Ni 含有量を求めると % Ni=28.01 となる。この値を (5), (6) 式に代入してこのときの溶解度を求めると $\% \underline{\text{N}} / \sqrt{P_{\text{N}_2}} = 0.007$ となる。こうして Fig.2 における両曲線の交点を求めることができたが、この付近の組成の合金は鍛造圧延による箔の成形が困難なため実験による確認はできなかった。Wriedt & Gonzalez⁽²⁾ が同様の実験を行なっているが、本実験結果は彼らの結果とよく一致している。参考のため本実験結果と彼らの結果を Fig. 7 に

Fig.7 Comparison of nitrogen solubility in this study with that of Wriedt and Gonzalez.

示した。なお彼らによれば各曲線の交点は $\text{Ni} \approx 27\%$, $\underline{\text{N}} \approx 0.0062\%$ である。

2. Fe-N 2 元系

γ -鉄中の窒素溶解度については、古くは Sieverts ら⁽³⁾ の

(2) H.A.Wriedt & O.D.Gonzalez: Trans.AIME, **221** (1961), 532.

(3) A. Sieverts, G. Zapf u. H. Moritz: Z.Physik. Chem., **183** (1938), 19.

測定にはじまり、最近に至るまで多くの研究者^{(2)(4)~(6)}が種々の値を報告している。筆者らも窒素分圧約 1 atm に平衡する溶解度を 1050°, 1150°, 1250°C で測定した。使用した純鉄の成分を Table 2 に示した。

自乗法により求めたもので次式で示される。

$$\log \% \frac{N}{\sqrt{P_{N_2}}} = -2.018 + 532/T \quad (7)$$

$$\log \% \frac{N}{\sqrt{P_{N_2}}} = -2.085 + 638/T \quad (8)$$

ただし T : 絶対温度 °K

Table 2 Chemical composition of pure iron. (%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	sol. Al	insol. Al	Σ Al	N ₂	O ₂	H ₂
0.006	0.063	tr	0.011	0.005	0.002	0.027	0.003	0.003	0.002	0.005	0.0007	0.0058	0.0002

Table 3 Solubility of nitrogen in γ -iron at various temperatures.

No.	Temp. (°C)	P_{N_2} (atm)	Holding time (hr)	% N			Selected value of % N	$\frac{\% N}{\sqrt{P_{N_2}}}$	P_{H_2} (atm)
2-0-32	1050	0.9900	189	0.0244	0.0237	0.0240	0.0240	0.0241	0.0100
1-0-33	1150	0.9897	72	0.0221			0.0221	0.0222	0.0103
1-0-34	1250	0.9899	200	0.0219	0.0222	0.0222			
			94	0.0213	0.0214	0.0217	0.0215	0.0216	0.0101

Fig. 8 Relation between nitrogen solubility and temperature in pure iron.

溶解度実験結果を Table 3 に示した。また純鉄について行なった実験値(●で示す)と、すでに行なった合金系における実験値を添加元素 0% に外挿して得た純鉄の溶解度をまとめて Fig. 8 に示した。同図には外挿の方法として〔溶解度〕対〔添加元素濃度〕の関係から外挿して求めたもの(○●で示す)と、〔溶解度の対数〕対〔添加元素濃度〕の関係から求めたもの(○●●)とを示した。高温では両者はよく一致しているが、低温では後者が比較的高い値を示す。この相違は実験精度、添加元素の最小濃度が高いため、外挿に無理があるなどの理由が考えられる。Fig. 8 の直線は純鉄による実験値を第 1 の方法および第 2 の方法による外挿値のそれぞれに組み合わせて、最小

したがって窒素ガスが γ -鉄に溶解する標準自由エネルギー変化 ΔG° は (7), (8) 式に対応して (9), (10) 式で示される。

$$\Delta G^\circ = -2,430 + 9.23 T \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = -2,920 + 9.54 T \quad (10)$$

参考のため他の研究者の実験値を Fig. 9 に示した。この Fig. 9 からそれぞれの研究者の実測値を表わす ΔG° を求めると (11)~(15) となった。ただし (13) 式は原著者の与えた式である。

A. Sieverts, G. Zapf u. H. Moritz⁽³⁾

$$\Delta G^\circ = -1,850 + 8.76 T \quad (11)$$

L. S. Darken, R. P. Smith & C. W. Filer⁽⁴⁾

$$\Delta G^\circ = -1,960 + 8.87 T \quad (12)$$

N. S. Corney & E. T. Turkdogan⁽⁵⁾

$$\Delta G^\circ = -2,060 + 8.944 T \quad (13)$$

Fig. 9 Relation between nitrogen solubility and temperature in pure iron.

岩瀬慶三, 福島政治⁽⁶⁾

$$\Delta G^\circ = -4,640 + 10.81 T \quad (14)$$

H. A. Wriedt & O. D. Gonzalez⁽²⁾

$$\Delta G^\circ = -3,160 + 9.70 T \quad (15)$$

つぎに γ -鉄中の窒素吸収について Sieverts の法則が成立つかどうかを確かめるため、1150°C において窒素分圧

(4) L. S. Darken, R. P. Smith & C. W. Filer: Trans. AIME, **191** (1951), 1174.

(5) N. S. Corney & E. T. Turkdogan: JISI, **180** (1955), 344.

(6) 岩瀬, 福島: 本誌, **1** (1938), 151.

と窒素溶解度との関係を調べた。その結果を Fig. 10 に示した。この図から実験範囲内で Sieverts の法則が成立することが判る。

Fig. 10 Relation between nitrogen solubility and partial pressure.

IV. 考 察

(1), (2) 式より求めた相互作用助 (母) 係数はそれぞれ Table 4 のようになる。

Table 4 Interaction parameter of nitrogen by nickel.

Temp. (°C)	1250	1050
$e_N^{(Ni)}$	0.0169	0.0187
$\epsilon_N^{(Ni)}$	4.09	4.53

前報で求めたクロム、マンガンおよびニッケルの相互作用母係数を原子番号の順にならべたのが Fig. 11 である。

Fig. 11 Relation between interaction parameter and atomic number.

これには V の、Mo⁽⁸⁾ の値も併記した。各点を結ぶと滑か

な曲線になる。Neumann u. Schenck⁽⁹⁾ は熔鉄中の炭素に対する相互作用母係数の同様な関係に対してはほぼ平行な直線を与えている。窒素に関しては熔鉄中の相互作用母係数に対して Pehlke & Elliott⁽¹⁰⁾ や Ohtani & Gokcen⁽¹¹⁾ が本研究と類似した曲線関係を与えている。

和田、斎藤⁽¹²⁾ は置換-侵入型 3 元溶体を考え、これに Bragg-Williams の近似法⁽¹³⁾ を適用して相互作用母係数と温度の関係を求めている。これによると Fe-N-X 系では次式が成立する。

$$\epsilon_N^{(X)} = \{W_{XN} - W_{FeN}\} / RT \quad (16)$$

ただし W : interchange energy cal/mol pair,

R : ガス定数

この関係を図示すると Fig. 12 のようになった。 $W_{XN} - W_{FeN}$ が温度に無関係であると各点は原点を通る直線 (破

Fig. 12 Relation between interaction parameter and temperature.

線によつて示した) 上にならぶはずである。この勾配から $W_{XN} - W_{FeN}$ を求めるとそれぞれつぎのとおりである。

$$W_{CrN} - W_{FeN} = -71,100$$

$$W_{MnN} - W_{FeN} = -23,600$$

$$W_{NiN} - W_{FeN} = 12,100$$

$$(W_{MoN} - W_{FeN} = -36,600)$$

八木、小野⁽¹⁴⁾ は Bragg-Williams の近似のかわりに Guggenheim の準化学平衡法を用いて相互作用母係数を求

(7) R.W. Fountain & J. Chipman: Trans. AIME, **212** (1958), 737.

(8) 小山伸二, 京都大学大学院工学研究科, 冶金学専攻昭和 37 年, 修士論文.

(9) F. Neumann u. H. Schenck: Arch. Eisenhütt., **30** (1959), 477.

(10) R.D. Pehlke & J.F. Elliott: Trans. AIME, **218** (1960), 1088.

(11) M. Ohtani & N.A. Gokcen: Trans. AIME, **218** (1960), 533.

(12) 和田, 斎藤: 本誌, **25** (1961), 159.

(13) G.S. Rushbrook: “統計力学”, (1951), 白水社, 329.

(14) 八木, 小野: 学振 54 委, 615, (昭和 36 年 4 月 8 日),

めているが、それによると相互作用母係数は次式で与えられる。

$$\epsilon_N^{(X)} = Z_2 \{1 - \exp[(U_{FeN} - U_{XN})/kT]\} \quad (17)$$

したがって

$$\begin{aligned} \log(1 - \epsilon_N^{(X)}/Z_2) &= (U_{FeN} - U_{XN})/2.303 kT \\ &= (W_{FeN} - W_{XN})/Z_2 4.575T \quad (18) \end{aligned}$$

ただし U : Potential energy of bond/pair; Z_2 : 母格子に対する侵入格子点の配位数; 面心立方格子では 6 である; k : ボルツマン常数

この関係を Fig. 13 に示した。同様に破線は原点を通る直線である。Cr, Mn, Ni は比較よく原点を通る直線上に

Fig. 13 Relation between the junction of interaction parameter and temperature after Guggenheims' quasichemical equilibrium method.

乗っている。この勾配から $W_{XN} - W_{FeN}$ を求めると、つぎのとおりである。

$$W_{CrN} - W_{FeN} = -27,800$$

$$W_{MnN} - W_{FeN} = -14,700$$

$$W_{NiN} - W_{FeN} = 21,100$$

$$(W_{MoN} - W_{FeN} = -19,800)$$

両者の相違は近似法の相違から来るものと考えられる。

(16), (18) 式のどちらの式からも相互作用係数は温度が上昇すればその絶対値が減少することがうなずける。

V. 結 言

前報に引続き Fe-Ni 2 元合金のオーステナイト相における 1 atm の窒素ガスと平衡する窒素溶解度を測定した。Ni はオーステナイトに固溶した窒素の活量を増大させることを確かめた。その相互作用助(母)係数の値を Table 4 に示した。

純 γ -鉄中の窒素溶解度と温度の関係を調べ、 γ -鉄中へ窒素が溶解する際の標準自由エネルギーの変化 ΔG° を求めた。(9), (10) 式にそれを示す。また γ -鉄中への窒素溶解が Sieverts の法則に従うことを確かめた。

相互作用母係数と原子番号との間に一定の関係があることを認めた。また相互作用母係数と温度の関係を調べ、温度の上昇とともにその絶対値が減少することを確認した。

この研究は文部省科学研究費の援助を受けた。

また研究費の一部を負担された富士製鉄、試料の加工をお引受け下さった神戸製鋼所、住友金属工業、大平洋ニッケル、日曹製鋼に謝意を表する。